云 南 植 物 研 究 1993; 15 (4): 413—421
Acta Botanica Yunnanica

环烯醚萜甙的快速原子轰击质谱和场解吸质谱研究

杨崇仁 贺震旦
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

摘要 环烯醚萜甙是植物界分布较广泛的一类配糖体成分, 极性较大, 用通常的电子轰击质谱(EI-MS)测试不能得到分子离子信息, 且离子碎片零碎，难以进行结构解析。本文对 25 个不同类型的环烯醚萜甙进行正、负离子快速原子轰击质谱(FAB-MS)和场解吸质谱(FD-MS)分析, 并讨论这两种质谱新技术在环烯醚萜甙类化合物结构解析中的应用。

关键词 环稀醚萜甙; 快速原子轰击质谱; 场解吸质谱

FAST ATOM BOMBARDMENT AND FIELD DESORPTION MASS SPECTROMETRY OF SOME IRIDOIDAL GLYCOSIDES

YANG Chong-Ren, HE Zheng-Dan
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

Abstract The determination of negative and positive fast atom bombardment mass spectrometry (FAB-MS) and field desorption mass spectrometry (FD-MS) were carred out on 25 iridoidal glycosides.The result showed that negative FAB-MS is more useful for the determination of molecular weight and the structural elucidation of iridoidal glycosides than positive FAB-MS and FD-MS.

Key words Iridoidal glycoside; FAB-MS; FD-MS

质谱应用于天然产物化学结构解析已有近 30 年的历史。早期的电子轰击质谱(electron bombardment ionization mass spectrometry, EI-MS)通常只能用于挥发性的小分子化合物的分析, 对样品的要求高, 且背景噪声大,解析困难。70 年代以来, 发展了一些新的技术, 为分子量较大、较难挥发和热不稳定的化合物, 特别是配糖体成分的分析开辟了途径。

场解吸质谱(field desorption mass spectrometry, FD-MS) [1] 系 1969 年西德 H.D.Beckey 开发的一种温和的离子化技术, 样品不需直接气化, 而是与附着于进样器先端的盐溶液中的金属离子同时解吸, 通过去溶剂化(desolvation) 和热离子化 (thermal ionization) 作用而形成质子化的分子离子$[M+H]^+$和与金属离子加合的分子离子如$[M+Na]^+$等, 以及少数的主要碎片离子(图 1)。快速原子轰击质谱(fast atom bombardment mass spectrometry, FAB-MS) [2] 则是 M.Barber(1981)开发的一种原子轰击技术, 利用氩、氙等中性高速原子轰击样品溶液, 使测试样品离子化。由于样品溶解于低挥发性的液体基质(如甲醇和甘油等)中, 溶剂化作用使电荷分散、降低离解所需要的能量, 并能不断地将离子带到表面, 使离子的解

1992-03-05 收稿, 1993-03-12 修回

吸均匀而持久、分子离子的寿命延长，从而容易捕获得到分子离子和主要碎片的信息并能生成几乎等量的正离子和负离子(图 2)。由于这两种新技术特别有利于分子量较大(一般 500—2500 范围内)、极性较大、非挥发性和对热不稳定的化合物的质谱测定，近年来，在各种配糖体、肽类、寡糖、抗生素等天然有机化合物中日益广泛应用，已成为不可缺少的重要分析手段。FAB–MS 更适用于 FD–MS 不能得到满意结果的高极性化合物分析，应用范围更趋广泛。

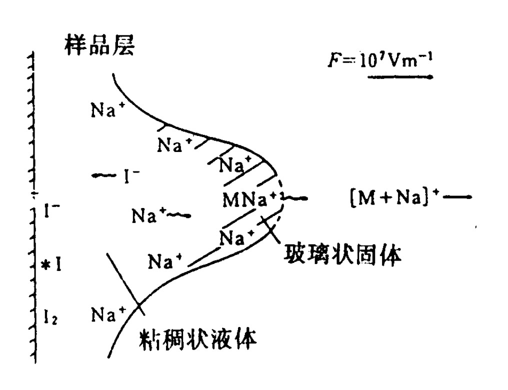


图 1 FD–MS 的离子化机制

Fig. 1 The ionizational mechanism of FD–MS

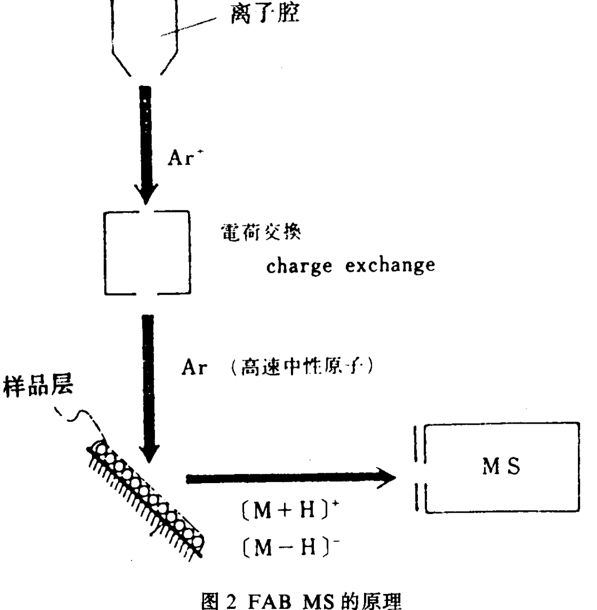


图 2 FAB MS 的原理

Fig. 2 The principle of FAB–MS

环烯醚萜甙是植物界分布较广泛的一类配糖体成分。由于具有多种生理活性，在生物合成及化学分类学方面亦颇有研究的意义，因此引起人们的重视。这类化合物具有单萜的基本骨架和烯醚的结构特征，通常只连有 1 或 2—3 个糖，分子量不大(通常 400—800)，但极性较大、不挥发、对热不稳定，用 EI–MS 测定不能得到分子离子信息。1989 年 N.N. Mollova 等[3] 报道以氨、乙二胺、二乙胺和三乙胺等胺类化合物作为反应气体，进行环烯醚萜甙类的化学离子质谱(chemical ionization mass spectrometry, CI–MS)分析，可得到分子加合离子(molecular adduct ions) 以及一些加合碎片离子信息，分子离子峰却很弱，甚至常不存在。显然，CI–MS 也不是环烯醚萜甙的理想测试手段。而 FAB–MS 和 FD–MS 在环烯醚萜甙类配糖体中的应用，尚未见系统报道。本文对 25 个不同类型环烯醚萜甙进行 FAB–MS 和 FD–MS 分析，并根据离子化结果讨论这两种质谱新技术在环烯醚萜甙类化合物结构解析中的应用。

实　验

正离子 FAB–MS 质谱用 JAB–HS 型质谱仪测定；负离子 FAB–MS 质谱用 JEOL SX–102 型质谱仪测定；FD–MS 质谱用 JEOL JMS–DX 300／JMA 3100 型质谱仪测定(发射电流 10—35MA，加速电压 2—3kV，负极电压 5kV)。

测试化合物如下：

A. 马钱素型环烯醚萜甙(loganin type iridoids)

1. 8–异马钱素 (8–epi–loganin)(1)；2. 乌奴龙胆甙 A (gentiournoside A)(2)；3. 乌奴龙胆甙 B (gentiournoside B)(3).

B. 桃叶珊瑚甙型环烯醚萜甙(aucubin type iridoids)

4. 哈巴甙 (harpagide)(4); 5. 哈巴俄甙 (harpagoside)(5); 6. 桃叶珊瑚甙 (aucubin)(6); 7. 10–对香豆酰桃叶珊瑚甙 (10–p–coumaroylaucubin)(7); 8. 梓醇 (catalpol)(8); 9. 安木非可甙 (amphicoside)(9); 10, 玄参甙 A (scropolioside A)(10); 11, 穗花玄参甙 B(scropioside B)(11);

C. 龙胆苦甙型裂环烯醚萜甙(gentiopicroside type secoiridoids):

12. 獐牙菜甙 (sweroside)(12); 13. 龙胆苦甙 (gentiopicroside)(13); 14. 当药苦甙 (swertiamarin)(14); 15. 苦杏甙 (amarogentin)(15); 16. 獐牙菜苦素 (amaroswerin)(16); 17. 秦艽甙 A (qinjiaoside A)(17).

D. 木樨榄甙型裂环烯醚萜甙(oleaoside type secoiridoids)

18. 10–羟基女贞甙 (10–hydroxyligstroside)(18); 19. 10–羟基欧木樨榄素 (10–hydroxyoleauropin)(19); 20. 滇木樨榄甙 (oleayunnanoside)(20); 21. 素馨甙 (jasminin)(21).

E. 二聚环烯醚萜甙(bisiridoids)

22. 大花双参甙 A (triplostoside A)(22); 23. 乌奴龙胆甙 C (gentiournoside C)(23); 24 .乌奴龙胆甙 D (gentiournoside D)(24); 25. 乌奴龙胆甙 E (gentiournoside E)(25);

表 1　环烯醚萜甙负离子 FAB–MS 的主要离子峰(m / z)及相对强度(%)

Table 1　Main ion peaks (m / z) and relative abundance (%) of negative FAB–MS of iridoidal glycosides

		$[M]^-$	$[M-H]^-$	[M–glc]	$[M-O-glc]^-$	$[M-Ar]^-$
2	C23H28O13	512(18)	511(38)	348(2)		
3	C29H38O18	674(38)	673(100)	511(80)	495(10)	
4	C15H24O10	364(100)	363(100)	201(100)		
5	C24H30O11	494(100)	493(100)	331(10)		363(40)
6	C15H22O9	346(30)	345(100)	183(100)		
7	C24H25O11	492(100)	491(100)	329(20)		345(19)
8	C15H22O10	362(15)	361(65)	199(25)	183(100)	
9	C23H28O13	512(25)	511(100)	349(10)		
10	C35H44O18	752(5)	751(10)	589(5)		
11	C32H40O16	680(100)	679(15)	517(20)		
17	C17H24O11	404(25)	403(50)	241(35)		
23	C40H52O22	884(40)	883(100)	721(10)		
24	C46H62O27	1046(35)	1045(70)	883(30)		
25	C46H62O27	1046(55)	1045(100)	883(30)		

表 2　环烯醚萜甙 FD–MS 主要离子峰(m / z)及相对强度(%)

Table 2　Main ion peaks (m / z) and relative abundance (%) of FD–MS of iridoidal glycosides

		$[M+K]^+$	$[M+Na]^+$	$[M+H]^+$	$[M]^+$	$[M-glc]^+$	$[M-O-glc]^+$
12	C16H22O9	379(10)	381(100)				
13	C16H20O9	395(12.5)	379(100)				
14	C16H22O11	413(17.5)	397(100)	375(7.5)			
15	C29H30O13		609(50)	587(90)	586(100)		
16	C29H30O14	641(75)	625(100)				
18	C25H32O13				540(100)		362(70)
19	C25H32O14		579(9)		556(100)		378(90)
20	C38H46O18	829(15)	813(100)			628(15)	

上述化合物分别从玄参科植物穗花玄参(*Scrophularia spicata*), 玄参(*S. ningpoensis*), 金钟茵陈(*Siphonostegia chinensis*), 西藏胡黄连(*Picrorhiza scrophulariiflora*); 木樨科植物野迎春(*Jasminum mesnyi*), 滇木樨榄(*Olea yunnanensis*); 龙胆科植物乌奴龙胆(*Gentiana urnula*) 秦艽(*G.macrophylla*)等植物中分离得到[4—7]。其中, 2,3,11,17 以及 20—25 均为我们最近发现的新化合物。

	R1	R2	R3	R4	R5	R6
1	H	H	OH	Me	H	COOMe
2	H	H	B	H	Me	COOH
3	H	H	B	H	Me	COO-glc
4	OH	OH	H	Me	OH	H
5	OH	OH	H	A	Me	H

6 R=H 7 R=D 8 R=H 9 R=C

10 R_1=Ac R_2=E
11 R_1=H R_2=A

12 R_1=R_2=H
14 R_1=OH R_2=H
15 R_1=H R_2=F
16 R_1=OH R_2=F

13

17 18 R=H 19 R=OH 21

结果与讨论

1. 负离子快速原子轰击质谱(negative ion FAB-MS)

马钱素型和桃叶珊瑚甙型环烯醚萜甙化合物 2-11 的负离子 FAB-MS 均出现较强的$[M]^-$及$[M-H]^-$的离子峰, 不少还成为基峰(表 1), 从而提供了分子量的可靠信息(图 3—5)。有趣的是分子量小于 500 的化合物还常出现倍分子离子峰, 例如化合物 5 的 m/z 987(图 5), 6 的 m/z 691, 8 的 m/z 723 均为$[2M-H]^-$峰;化合物 4 除 $[2M]^-$峰(m/z 728)外, 还出现 $[3M-H]^-$(m/z 1091) 和$[4M-H]^-$(m/z 1455)峰; 个别分子量较大的化合物有时也会出现倍分子离子峰, 如化合物 11 在 m/z 1359 有$[2M-H]^-$峰。此外, 这类化合物还均出现 $[M-glc]^-$的碎片离子, 该碎片离子的相对强度大多在 30%以下(表 1)。有时还可出现$[M-O-glc]^-$碎片离子信号, 化合物 8 的$[M-O-glc]^-$峰强度达到 100%。具有芳环酯基的化合物有时还可产生$[M-Ar]^-$的碎片峰, 如化合物 5 和 7 的 m/z 363 和 m/z 345 分别为失去芳环酯基的碎片离子(图 5)。化合物 2 和 3 的芳环酯基位于 C-7 上, 虽未出现$[M-Ar]^-$的碎片离子, 但却有$[Ar]^-$(m/z 137) 和 $[OAr]^-$(m/z 153)的碎片峰(图 4)。

23	R_1 = B	R_2 = H
24	R_1 = G	R_2 = H
25	R_1 = B	R_2 = glc

二聚环烯醚萜甙的负离子 FAB−MS 谱除分子离子峰以及$[M-H]^-$和$[M-glc]^-$峰外还能观察到以酯键结合的二聚体断裂后失去马钱素型环烯醚萜甙片段的信号，如化合物 23 的 m／z 511 (图 6)及化合物 24—25 的 m／z 673。

2. 正离子快速原子轰击质谱(positive ion FAB−MS)

与负离子 FAB−MS 相比较，正离子 FAB−MS 提供的分子信息要贫乏得多。化合物 1, 21 和 22 等 3 个不同类型烯醚萜甙的正离子 FAB−MS 谱中，仅 21 可以观察到分子离子$[M+H]^+$信号(m／z 543)，且强度小于 10%。化合物 1 和 22 则均以[M+Na]+(m／z 815, m／z 413)和$[M+Li]^+$(m／z 799, m／z 397)峰为主(图 7)。这些与金属离子加合的分子离子峰也为分子量和分子式的判断提供了重要的依据。

3. 场解吸质谱(FD−MS)

龙胆苦甙型和木樨榄甙型裂环烯醚萜甙化合物的 FD−MS 均出现强的加合分子离子峰$[M+Na]^+$峰，且常为基峰(表 2)。通常还有相对较弱的$[M+K]^+$峰，有时还可观察到准分子离子峰$[M+H]^+$和分子离子峰$[M]^+$。龙胆苦甙型化合物 12−16 的 FD−MS 谱中除这些主要的分子离子信息外，几乎无其他的碎片离子(图 8)；木樨榄甙型化合物(如 18—20)有时还可出现失去糖基或芳环酯基后的碎片离子(图 9)。

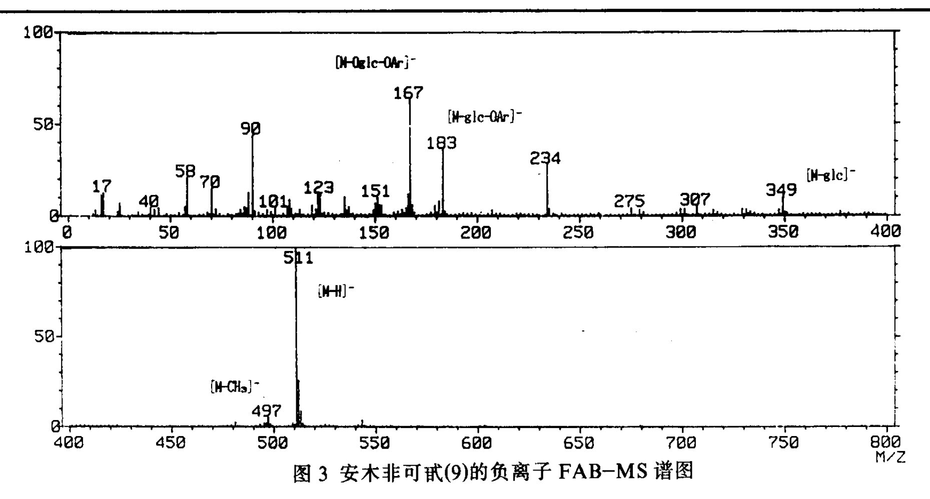


图 3 安木非可甙(9)的负离子 FAB-MS 谱图

Fig. 3 The negative FAB-MS spectrum of amphicoside (9)

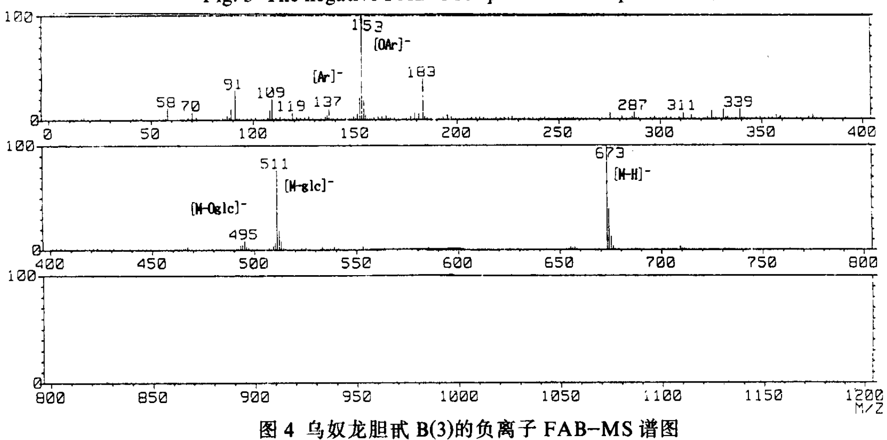


图 4 乌奴龙胆甙 B(3)的负离子 FAB-MS 谱图

Fig. 4 The negative FAB-MS spectrum of gentionournoside B(3)

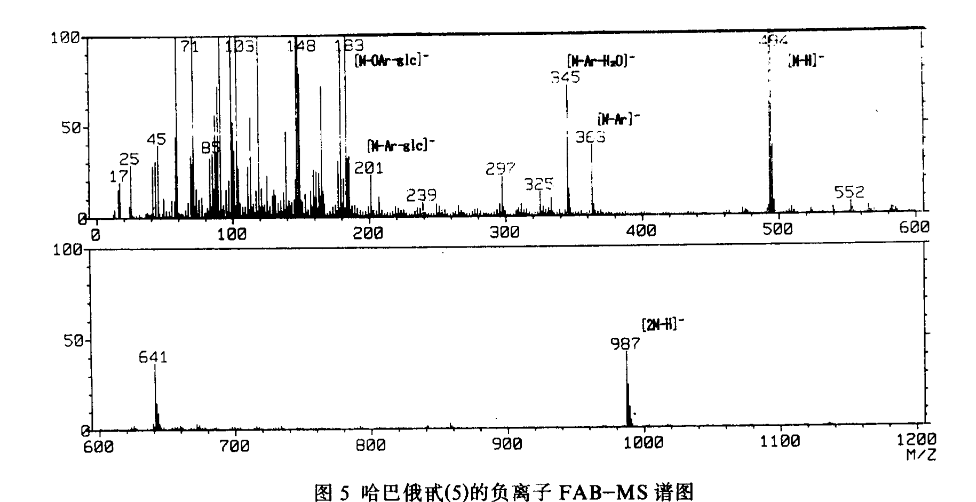


图 5 哈巴俄甙(5)的负离子 FAB-MS 谱图

Fig. 5 The negative FAB-MS spectrum of harpagoside

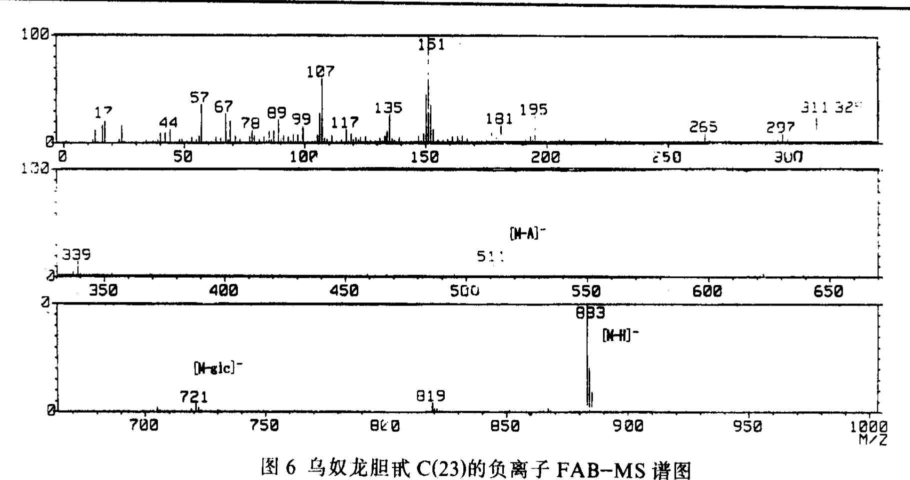


图 6　乌奴龙胆甙 C(23)的负离子 FAB-MS 谱图

Fig. 6　The negative FAB-MS spectrum of gentiournoside C (23)

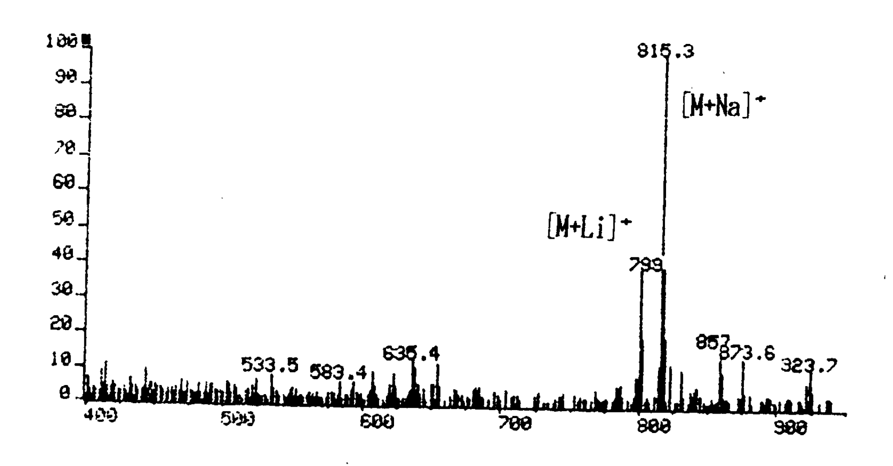


图 7　大花双参甙 A(22)的正离子 FAB-MS 谱图

Fig. 7　The positive FAB-MS spectrum of triplostoside A (22)

4. 讨论

质谱技术是天然有机化合物结构解析的有力手段，通过对以上 25 个不同类型环烯醚萜甙化合物的 FAB-MS 和 FD-MS 分析结果表明，这两种质谱技术均可为这类配糖体提供分子量信息。FD-MS 和正离子 FAB-MS 的谱图较简单，往往不能直接观察到分子离子峰，且信息量太少，不利于结构解析。负离子 FAB-MS 除$[M]^-$和$[M-H]^-$等分子离子峰外还能给出一系列的重要碎片离子，为环烯醚萜甙类化合物的分子量和分子式测定以及结构解析提供了十分重要的依据。随着质谱技术的普及和广泛应用，负离子 FAB-MS 将日益成为环烯醚萜甙及各种配糖体类化合物结构分析的重要工具。

致谢　兰州大学分析测试中心陈能煜先生测定正离子 FAB-MS，日本广岛大学笠井良次先生测定负离子 FAB-MS，日本涌永制药株式会社松浦广道先生测定 FD-MS，均此致谢。

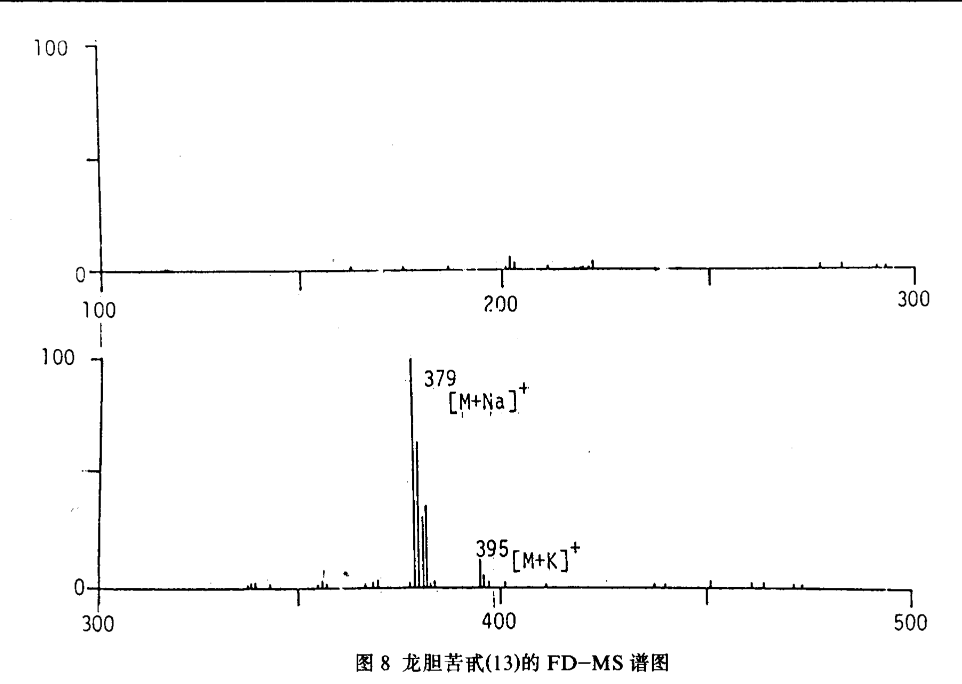


图8 龙胆苦甙(13)的FD-MS谱图

Fig. 8 The FD-MS spectrum of gentiopicroside (13)

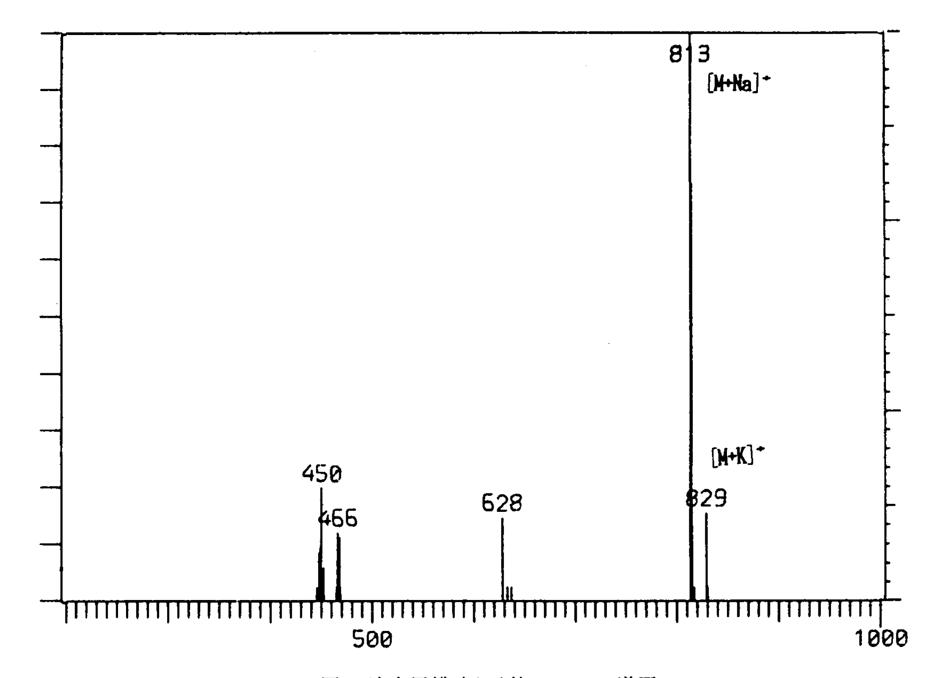


图9 滇木犀榄甙(20)的FD-MS谱图

Fig. 9 The FD-MS spectrum of oleayunnanoside (20)

参考文献

[1] Beckey H D. Int.J.Mass Spectrom. *Ion Phys* 1969; **2:** 500

[2] Barber M, Bordoli R S, Sedgwick R D, Tyler A N. *J Chem Soc Chem Commun*. 1981; 325

[3] Mollova N N, Handiieva N V, Popov S S. Chemical Ionization Mass Spectrometry with Amines as reactant Gases. *Organic Mass Spectrometry* 1989; **24**: 1001

[4] 张雯洁，杨怀镜，刘玉青等. 穗花玄参的环烯醚萜甙. 云南植物研究 1992; **14**(4): 437

[5] 贺震旦，曹云霞，杨崇仁. 金钟茵陈的本草和化学成分研究. 云南植研究 1991; **13**(2): 197

[6] 王答琪，贺震旦，冯宝树，杨崇仁. 西藏胡黄连的化学成分. 云南植物研究 1993; **15**(1): 83

[7] 贺震旦，施忠民，杨崇仁. 滇木樨榄的配糖体成分研究. 植物学报 1990; **32**(7): 544

[8] Liu Y H, Liu Y Q, Li X C, Yang C R. Five iridoidal glycosides from Gentiana urnula. *Phytochemistry (submit)*

* * * * * * * * * *

云 南 植 物 研 究 1993; **15** (4): 421—423

Acta Botanica Yunnanica

无毛绣线菊中的二萜生物碱

杨小生* · 郝小江

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明 650204)

THE DITERPENOID ALKALOIDS FROM SPIRAEA JAPONICA VAR. GLABRA

YANG Xiao-Sheng, HAO Xiao-Jiang

(*Laboratory of Phytochemistry*, *Kunming Institute of Botany*, *Academia Sinica*, Kunming 650204)

关键词 绣线菊属；无毛绣线菊；二萜生物碱

Key words *Spiraea*; *S.japonica* var. *glabra*; Diterpenoid alkaloids

无毛绣线菊〔*Spiraea japonica* var. *glabra* (Regel) Koidz〕为蔷薇科(Rosaceae)绣线菊属粉花绣线菊(*S. japonica* Linn.f.)的变种，分布于云南、贵州、安徽省一带[1]。自苏联、日本学者从粉花绣线菊中发现 C-20 二萜生物碱之后[2]，我国学者又相继报道了从国产的变种光叶绣线菊〔*S. japonica* var. *fortunei* (Planchon) Rehd.〕[3] 及毛萼绣线菊(*S. japonica* var. *acuminata* Franch.)[4] 中发现一系列新的二萜生物碱。经予试，无毛绣线菊根的粗提物对碘化铋钾试剂呈阳性反应，故对其生物碱成分进行了研究。

采自云南宣威的无毛绣线菊干根粉末 19kg 的酒精冷浸物 250g，经 2%盐酸溶解、苯脱脂后，以饱和 $NaHCO_3$ 溶液分别中和至 pH5、pH7 及 pH9，各得到沉淀物 15.5g(A)、27.5g(B)及 3.7g(C)。取(B)部分 8g 经硅胶柱层析及减压短柱层析，以石油醚—乙醚梯度洗脱，分别得到 spiradine F(1)[5] 150mg，

*本所 91 届硕士研究生

1992-12-21 收稿